



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 67/34
C 09 K 11/06



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 632 783

⑳① Gesuchsnummer: 16110/77

㉔② Anmeldungsdatum: 28.12.1977

㉔④ Patent erteilt: 29.10.1982

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.10.1982

㉔⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔⑦② Erfinder:
Dr. Peter Loew, Münchenstein
Dr. Walter Lang, Pfeffingen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren kationischer Farbstoffe bzw. optischer Aufheller.

⑤⑦ Es werden Lösungen von Salzen kationischer Farbstoffe bzw. kationischer optischer Aufheller hergestellt, wobei man vom Halogenid des kationischen Farbstoffs bzw. Aufhellers ausgeht und dieses in wässrigem oder wasserfreiem Medium mit mindestens einer wasserlöslichen Carbonsäure in Gegenwart einer Epoxidverbindung mit minimal 13 Kohlenstoffatomen umsetzt.

Auf diese Weise überführt man den Farbstoff bzw. Aufheller von der in Wasser schwerlöslichen Halogenidform in das leichtlösliche Salz einer Carbonsäure. So hergestellte Farbstofflösungen sind lagerstabil und eignen sich insbesondere zum Färben von sauer modifizierten hydrophoben Synthesefasern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren kationischer Farbstoffe bzw. kationischer optischer Aufheller, dadurch gekennzeichnet, dass man das Halogenid eines kationischen Farbstoffes bzw. Aufhellers in wässrigem oder wasserfreiem Medium mit mindestens einer wasserlöslichen Carbonsäure in Gegenwart einer Epoxidverbindung mit minimal 13 Kohlenstoffatomen umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenid das Chlorid des Farbstoffes bzw. Aufhellers verwendet.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine wasserlösliche aliphatische Carbonsäure verwendet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäure eine substituierte oder unsubstituierte niederaliphatische Carbonsäure verwendet.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäure eine Monocarbonsäure verwendet.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäure eine Dicarbonsäure verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäure eine Tricarbonsäure verwendet.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in wässriger Carbonsäure durchführt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in wasserfreier flüssiger Carbonsäure durchführt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 30- bis 2000%igen Überschuss an Carbonsäure verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren kationischer Farbstoffe bzw. optischer Aufheller. Die mittels dieses Verfahrens erhaltenen Lösungen kationischer Farbstoff- bzw. Aufhellersalze, welche mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, können zur Herstellung von Färbeflotten und Druckpasten zum Färben, optischen Aufhellen und Bedrucken von insbesondere synthetischen Textilmaterialien verwendet werden.

Bekanntlich sind die Handhabung und Verwendung von kationischen Farbstoffen bzw. optischen Aufhellern in Form von Pulvern mit einer unangenehmen Staubentwicklung verbunden, die nicht nur von dem diese Pulver handhabenden Personal als lästig und unhygienisch empfunden wird, sondern auch zu einer ständigen Verunreinigung der Räumlichkeiten, Arbeitsplätze und Apparaturen führt, was die Verwendung entsprechender Schutzvorrichtungen erfordert. Ferner ist es oft schwierig, pulverförmige, kationische Farbstoffe bzw. optische Aufheller in Wasser aufzulösen, da sie sich schlecht benetzen lassen und manchmal Klumpen bilden. Die Zubereitung von Farbe- bzw. Aufhellerflotten wird hierdurch erschwert. Daher bestand das Bedürfnis, diese Nachteile zu beheben.

Zu diesem Zweck wurden bereits verschiedene Vorschläge gemacht. So wurde empfohlen, kationische Farbstoffe und optische Aufheller in Form von wässrigen oder organischen, insbesondere konzentrierten Lösungen in den Handel zu bringen.

Die Anforderungen, die an konzentrierte flüssige Handelsformen gestellt werden, sind jedoch zahlreich. So müssen sie mit Wasser unbeschränkt mischbar sein und ohne Zersetzung einer verschieden lange dauernden Lagerung, oft bei erhöhten

Temperaturen, standhalten. Vielfach werden auch echte Lösungen in einem recht engen pH-Bereich gefordert. Die allfällig zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel sollen nicht leichtflüchtig und möglichst wenig toxisch sein.

Die Herstellung von flüssigen Handelsformen kationischer Farbstoffe und optischer Aufheller ist schon seit längerer Zeit Gegenstand vieler Erfindungen gewesen.

Die kationischen Farbstoffe bzw. Aufheller fallen bei der Synthese vielfach als Salze starker Säuren (insbesondere Sulfate, Chloride, Methosulfate) an. Als solche sind sie meist in Wasser oder in organischen Medien schwer löslich. Um diesen Nachteil zu beheben wurde daher schon empfohlen aus Salzen starker Säuren kationischer Farbstoffe oder optischer Aufheller zuerst die entsprechenden freien Farbstoff- bzw. Aufhellerbasen herzustellen und diese dann zu Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren (z.B. Essigsäure) umzusetzen. Diese carbonsäuren Salze (z.B. Acetate) werden in einem mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmittel, wie mehrwertigen Alkoholen und deren Äthern oder Estern, Polyäthern, Amiden, Lactonen, Nitrilen, Dimethylsulfoxyd, Tetrahydrofuran oder Dioxan gelöst, um einerseits die gewünschte Flüssigform und andererseits die gewünschte Löslichkeit der kationischen Farbstoffe bzw. Aufheller zu erhalten.

Es gibt nun aber kationische Farbstoffe und optische Aufheller, bei denen es nicht möglich ist, die Acetate auf die genannte Art aus den entsprechenden Salzen starker Säuren herzustellen, weil die Farb- bzw. Aufhellerbasen nicht stabil sind oder sich nicht abscheiden lassen.

Man hat auch bereits vorgeschlagen, Salze von Carbonsäuren durch Anionenaustausch oder durch Umsetzung der schwerlöslichen Carbonate oder Bicarbonate kationischer Farbstoffe mit Carbonsäuren zu erhalten.

Während der Ionenaustausch technisch sehr oft unwirtschaftlich ist, scheitert die Methode über das Bicarbonat meist daran, dass es zweistufig ist und die Bicarbonate zudem oft schwer kristallisieren und daher grosstechnisch nicht abgeschieden werden können.

In der französischen Patentschrift Nr. 2 290 479 wird ein Verfahren beschrieben, worin die Halogenide, insbesondere die Chloride, kationischer Farbstoffe in Salze niederer aliphatischer Carbonsäuren überführt werden, indem man sie in wässrigem oder wasserfreiem Medium mit niederen aliphatischen Carbonsäuren und mit einer Epoxidverbindung mit maximal 12 Kohlenstoffatomen bei Raumtemperatur umsetzt.

Es wurde nun gefunden, dass man statt niederen Epoxidverbindungen höhere Epoxidverbindungen verwenden kann.

Da die niederen Epoxidverbindungen flüchtig sind, kann dies eine Gefahr für die Gesundheit bedeuten, wenn sie eingeatmet werden. Die höheren Epoxidverbindungen dagegen weisen einen tieferen Dampfdruck auf und sind deswegen nicht flüchtig. Somit ist eine Besserung der Arbeitshygiene sowie grössere Sicherheit bezüglich Brand- und Explosionsgefahr bei deren Handhabung gewährleistet. Da die meisten höheren Epoxidverbindungen Bis- oder Tris-Epoxidverbindungen sind, sind sie zudem noch wirtschaftlicher als die Mono-Epoxidverbindungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren kationischer Farbstoffe bzw. kationischer optischer Aufheller, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Halogenid eines kationischen Farbstoffes bzw. Aufhellers in wässrigem oder wasserfreiem Medium mit mindestens einer wasserlöslichen Carbonsäure in Gegenwart einer Epoxidverbindung mit minimal 13 Kohlenstoffatomen umsetzt.

Als Farbstoff- bzw. optische Aufhellersalze kommen für das erfindungsgemässe Verfahren vorwiegend die Chloride, aber auch die Bromide kationischer Farbstoffe bzw. Aufheller, wie sie bei der Herstellung anfallen, in Frage, welche in Wasser und

Lösungsmitteln meist schwerlöslich sind und daher nicht zur Herstellung konzentrierter und lagerstabiler Lösungen nach bekannten Methoden verwendet werden können.

Unter «schwerlöslich» in diesem Sinne versteht man, dass das Farbstoffsalz nicht genügend löslich ist, um eine für ein Farbstoffpräparat ausreichende, gewünschte konzentrierte Lösung desselben zu erhalten.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Halogenide kationischer Farbstoffe und Aufheller sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Es handelt sich dabei chemisch um Farbstoffe, die ein farbiges Kation und als farbloses Anion ein Halogenatom, insbesondere ein Chloratom, enthalten. Die Farbstoffe können den verschiedensten chemischen Klassen angehören, beispielsweise handelt es sich um Azofarbstoffe, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Diphenylmethan- und Triaryl-methanfarbstoffe, Naphtholactam-, Methin-, Polymethin-, Azomethinfarbstoffe, Enamin-, Hydrazon-, Thiazol-, Ketonimin-, Acridin-, Cyanin-, Nitro-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Azin- und Thiazinfarbstoffe. Bevorzugte kationische Farbstoffe sind Azacyanin- und Oxazinfarbstoffe sowie Farbstoffe mit externer Ammoniumgruppe.

Geeignete optische Aufheller sind z.B. Quaternisierungsprodukte von Pyrazolinen, Naphthalimiden, Imidazolen (wie z.B. Abkömmlinge des Benzimidazol-(2)-yl-2-benzofurans, des 5-Phenyl-2-benzimidazol-(2)-yl-furans oder Abkömmlinge von Cumarinen mit Imidazolresten in 3- und/oder 7-Stellung) oder Triazolen (wie z.B. Abkömmlinge von Cumarinen mit Triazolresten in 3- und/oder 7-Stellung) mit quaternisierbaren tertiären Stickstoffatomen sowie Oxacyaninderivate.

Geeignete erfindungsgemäss verwendbare wasserlösliche Carbonsäuren sind vor allem wasserlösliche aliphatische, insbesondere niederaliphatische (C_{1-4}) Carbonsäuren, wie z.B. wasserlösliche, gesättigte und ungesättigte aliphatische Mono- und Polycarbonsäuren, welche gegebenenfalls substituiert sein können. Als Substituenten kommen vor allem Halogen, wie Chlor, Brom und Fluor, Alkoxy, vorzugsweise Hydroxy, sowie gegebenenfalls substituiertes Phenyl in Frage. Unter Poly-Carbonsäuren versteht man vor allem Di- und Tri-Carbonsäuren. Man kann auch Gemische dieser wasserlöslichen Carbonsäuren verwenden.

Bei den gesättigten wasserlöslichen aliphatischen Monocarbonsäuren handelt es sich z.B. um gesättigte unsubstituierte Monocarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, n-Valerian- und Capronsäure, sowie um substituierte niedere Monocarbonsäuren, wie Glykolsäure und Milchsäure, halogensubstituierte niederaliphatische Monocarbonsäuren, wie Fluoressigsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, Jodessigsäure, Dichlor- und Trichloressigsäure, α -Chlorpropion- und β -Chlorpropionsäure sowie Methoxyessigsäure, Cyanessigsäure, Glyoxalsäure und Phenylessigsäure.

Beispiele gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipin-

säure, Weinsäure und Apfelsäure. Als Beispiel einer Tricarbonsäure sei die Zitronensäure genannt.

Als Beispiele ungesättigter Monocarbonsäure seien die Acryl- und Methacrylsäure und die Vinylessigsäure genannt.

Als Beispiele ungesättigter Dicarbonsäuren seien z.B. die Malein- und Fumarsäure genannt.

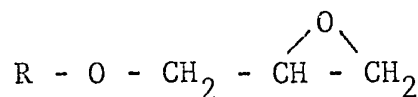
Vorteilhaft werden substituierte und unsubstituierte niederaliphatische Carbonsäuren, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure, verwendet.

Diese Carbonsäuren können in Form wässriger (z.B. 20- bis 99,5%iger) Lösungen verwendet werden. Vorteilhaft wird die Carbonsäure in einem Überschuss, insbesondere von 30 bis 2000%, vor allem von 110 bis 500%, vorzugsweise von 110 bis 300%, bezogen auf die umzusetzenden Anionen, eingesetzt, um einen quantitativen Ablauf der Reaktion zu gewährleisten. Bei Verwendung von flüssigen Carbonsäuren kann auch wasserfrei gearbeitet werden.

Erfindungsgemäss können die verschiedensten Epoxidverbindungen verwendet werden. Es handelt sich z.B. um Monoepoxidverbindungen mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit gesättigten und ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Alkoholen und Phenolen, um Diepoxidverbindungen, wie Dialkylendioxide, und Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit Dialkoholen, Polyalkylenglykolen oder heterocyclischen Verbindungen, sowie um Triepoxidverbindungen, vorzugsweise handelt es sich um Polyepoxidverbindungen, insbesondere um Di- und Triepoxide.

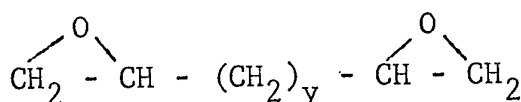
Die Epoxidverbindung wird ebenfalls mit Vorteil im Überschuss verwendet. Der Überschuss liegt etwa zwischen 10 und 300%, vorzugsweise zwischen 10 und 200%, der theoretischen Menge, bezogen auf die umzusetzenden Anionen.

Geeignete Monoepoxide sind z.B. gesättigte und ungesättigte Umsetzungsprodukte von Alkoholen und Phenolen mit Epichlorhydrin, wie beispielsweise Verbindung der Formel



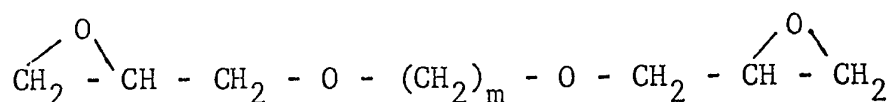
worin R einen aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Geeignete Diepoxide sind z.B. Dialkylendioxide, wie die Verbindungen der allgemeinen Formel



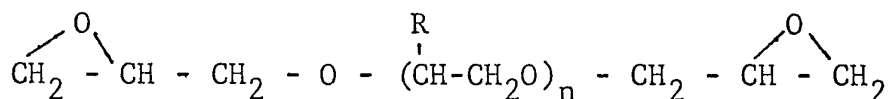
worin y eine Zahl von mindestens 9 bedeutet.

Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit Dialkoholen sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel



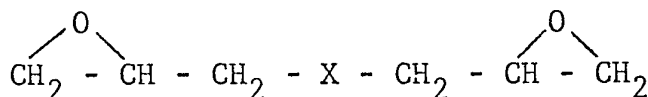
worin m eine Zahl von mindestens 7 bedeutet.

Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit Polyalkylenglykolen sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel

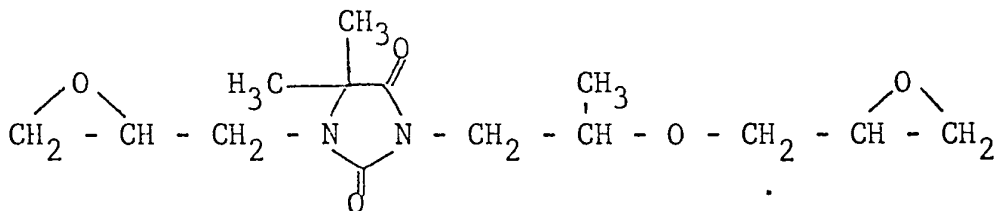


worin n eine Zahl von 3 bis 10 und R H oder CH₃ bedeuten, wobei, wenn R H bedeutet, n mindestens 4 ist, z.B. die Verbindung (R = H, N ~ 6 bis 7).

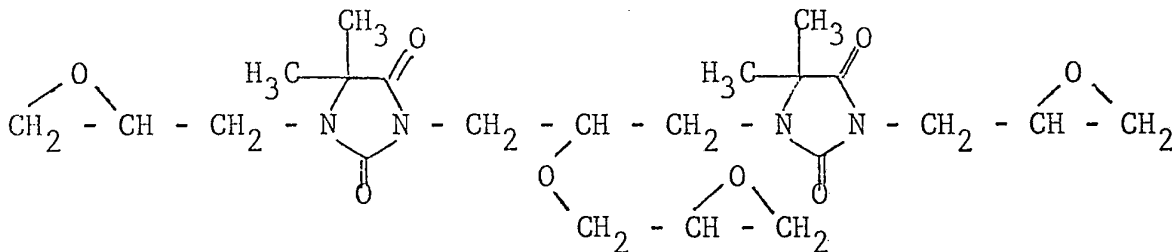
Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit heterocyclischen Verbindungen sind z.B. die Diepoxidverbindungen der allgemeinen Formel



worin X einen zweiwertigen heterocyclischen Rest, welcher mindestens 7 Kohlenstoffatome aufweist, bedeutet, wie die Verbindung der Formel



Als geeignetes Triepoxid sei z.B. die Triepoxidverbindung der Formel



genannt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise auf folgende Weise durchgeführt:

Das Halogenid des kationischen Farbstoffes bzw. Aufhellers wird zunächst bei Raumtemperatur in die vorzugsweise überschüssige wasserlösliche Carbonsäure bzw. Carbonsäuregemisch gegebenenfalls in Form einer wässrigen Lösung eingetragen und unter Verwendung von in der Technik üblichen Mischvorrichtungen, wie Rührwerken oder Turbomischern, ½ bis 1 Stunde gut gerührt. Dann wird die Epoxidverbindung, vorteilhaft im Überschuss, langsam zugetropft. Die Temperatur kann dabei leicht ansteigen. Am Ende stellt man durch Titration die Menge an freiem Halogenid fest. Das Reaktionsgemisch wird etwa 30 Minuten bis 1 Stunde gerührt. Anschliessend kann man gegebenenfalls das Reaktionsgemisch bis auf 100 °C, vorteilhaft auf 30 bis 70 °C und insbesondere auf etwa 35 bis 60 °C erwärmen und etwa 1 bis 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Überschuss an Epoxidverbindung kann man gegebenenfalls durch den Zusatz der dazu gerade nötigen Menge an Halogenwasserstoffsäure insbesondere Salzsäure, entfernen. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, hierauf die erhaltene Lösung von allfällig vorhandenen anorganischen Rückständen durch Filtration zu klären. Um auf die gewünschte Farbstärke bzw. Konzentration zu kommen, kann man nötigenfalls die Lösung anschliessend mit Wasser bzw. organischem Lösungsmittel verdünnen.

Nach dieser Verfahrensweise erhält man eine Lösung des kationischen Farbstoff- bzw. Aufhellersalzes einer wasserlöslichen Carbonsäure. Man kann diese Lösung direkt als Färb- bzw. Aufhellerpräparat ohne weitere Aufarbeitung verwenden. Diese erfindungsgemäss erhaltenen kationischen Farbstoff- bzw. Aufhellerlösungen sind lagerstabil über 3 bis 12 Monate, temperaturstabil von -10 bis +40 °C und konzentriert, indem sie etwa 10 bis 50% des Salzes einer wasserlöslichen Carbon-

säure, insbesondere eines Acetates, des kationischen Farbstoffes bzw. Aufhellers enthalten.

Durch Einengen der erhaltenen Lösungen kann jede gewünschte Konzentration erhalten werden.

Der Hauptvorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass bereits im Herstellungsprozess konzentrierte Lösungen, die direkt gebrauchsfähig sind, erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass man den Verlauf der Reaktion in der Abnahme des freien Halogenids (durch einfache Titration bestimmbar) exakt verfolgen kann, und dass man schliesslich die Menge des eingesetzten Säureüberschusses so wählen kann, dass der pH der Reaktionslösung einen bestimmten Wert (z.B. 4 bis 5) erreicht. Dadurch kann man nachher bei der Anwendung die Lösung durch einfaches Zusetzen von Wasser bzw. organischem Lösungsmittel auf die gewünschte Stärke verdünnen, und dadurch im Betrieb den lästigen Umgang mit Säure vermeiden.

Man kann die gemäss vorliegender Erfindung erhältlichen Lösungen beliebig mit anderen gleichen Farbstoff- bzw. Aufhellerpräparaten vermischen, ohne dass sich die Anionen stören, d. h. ohne die Lagerstabilität zu beeinträchtigen. Darum eignen sie sich vortrefflich zur Herstellung von sogenannten Premixes.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Lösungen stellen lagerbeständige, gebrauchsfertige Präparate dar. Sie besitzen eine sehr gute Löslichkeit in Wasser und können daher mit Wasser und auch mit organischem Lösungsmittel beliebig verdünnt, direkt als Flotte zum Färben, optischen Aufhellen oder Bedrucken von organischen Materialien, wie Leder, Wolle, Seide, Celluloseacetat, tannierter Baumwolle, Papier und besonders von Textilmaterial aus sauer modifizierten hydrophoben Synthesefasern, wie beispielsweise sauer modifiziertem Polyamid, Polyurethan, Polypropylen und Polyester, besonders

versetzt. Nach der Zugabe von 3,4 Teilen Wasser wird das Gemisch für 2 Stunden auf 50° erwärmt. Man erhält so nach dem Abkühlen eine etwa 35%ige Farbstofflactatlösung, welche bei einer Klärfiltration keinerlei Rückstand ergibt.

Ionogenes Chlor gefunden: 0,18%

Berechnet vor dem Umsatz: 2,4%

Berechneter Umsatz: 92,5%.

Die erhaltene Farbstofflösung ist direkt gebrauchsfertig und über Monate lager- und temperaturstabil.

Verwendet man im obigen Beispiel anstelle der Milchsäure äquimolare Mengen von Ameisensäure, Propionsäure, Acrylsäure, Hydroxyessigsäure, Chloressigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Apfelsäure oder Zitronensäure, so erhält man bei im übrigen gleicher Arbeitsweise eben-

falls Lösungen, welche das entsprechende Farbstoffcarbonsäuresalz in der gleichen Konzentration enthalten.

Färbevorschrift

- 5 3 Teile einer gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstofflösung werden in 2000 Teilen Wasser unter Zusatz von 4 Teilen 40%iger Essigsäure, 1 Teil kristallisiertem Natriumacetat und 10 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat gelöst. In dieses Färbbad geht man bei 60° mit 100 Teilen abgetrocknetem Garn aus
- 10 Polyacrylnitrilstapelfasern ein, erhöht die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 100° und färbt eine Stunde bei Kochtemperatur. Dann wird die Färbung gut gespült und getrocknet.

Man erhält eine egale blaue Färbung mit ausgezeichneten Echtheiten.